

На правах рукописи



Лейман Дмитрий Владимирович

**ТЕРМОДИНАМИКА СТАБИЛИЗАЦИИ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ
НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ,
ПОЛУЧАЕМЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ФИЗИЧЕСКИМ
ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Екатеринбург-2013

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений Института естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Сафронов Александр Петрович

Официальные оппоненты: Марков Вячеслав Филиппович, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий кафедрой физической и коллоидной химии

Иванов Максим Геннадьевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт электрофизики УрО РАН, заместитель директора по научной работе

Ведущая организация: ФБГУН Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

Защита состоится 1 июля 2013 года в 12-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Автореферат разослан 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук, доцент



Неудачина Л.К.

Общая характеристика работы

Актуальность. Наноразмерные порошки оксидов железа и алюминия широко и интенсивно исследуются с точки зрения применения в медицине и биотехнологии. Слабая токсичность, биосовместимость и магнитные свойства оксида железа обуславливают интерес к его использованию в процессах магнитной сепарации белков и фрагментов молекул ДНК и РНК, для адресной доставки лекарственных средств, для лечения онкологических заболеваний методом локальной гипертермии, в качестве контрастирующих веществ в магниторезонансной диагностике. Нанопорошок оксида алюминия может найти применение в качестве контрастирующего вещества в ультразвуковой диагностике. Во всех этих случаях наночастицы используются в виде суспензии, которая должна быть седиментационно и агрегативно устойчива в физиологической среде организма, в частности в плазме крови.

Физические методы получения нанопорошков, такие как электрический взрыв проволоки (ЭВП) и лазерное испарение (ЛИ), позволяют получать нанопорошки с отличной воспроизводимостью параметров дисперсности и состава, с высокой производительностью на компактном и недорогом оборудовании, с относительно низкими энергозатратами. ЭВП и ЛИ являются экологически безопасными методами синтеза наночастиц с гладкой поверхностью и формой, близкой к сферической.

Поэтому нанопорошки оксидов алюминия и железа, получаемые методами ЭВП и ЛИ, являются перспективными материалами для применения во многих областях, в том числе и в медицине. Однако особенности поведения данных нанопорошков в водных суспензиях и закономерности их стабилизации не охарактеризованы, что обуславливает необходимость комплексного исследования закономерностей стабилизации водных суспензий данных нанопорошков дисперсантами различной природы, включая низкомолекулярные ионогенные, высокомолекулярные ионогенные и неионогенные вещества. Успешное применение стабилизаторов во многом определяется их взаимодействием с нанопорошками оксидов алюминия и железа на межфазной границе. В этом отношении исследование закономерностей стабилизации смыкается с изучением адсорбции стабилизаторов на поверхности частиц и термодинамики взаимодействия на межфазной границе.

Работа выполнена в соответствии с основными направлениями научных исследований кафедры высокомолекулярных соединений Института естественных наук Уральского федерального университета при поддержке грантов РФФИ (грант 07-03-96103, грант 10-08-00538, грант 10-02-96015, грант 08-02-99076), CRDF (грант № PG07-005-02, грант № Y3-CE-05-19), гранта Федерального агентства по образованию (грант АВЦП 2.1.1/1535), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на

2009 –2013 гг. (проект № НК-43П(4)), конкурса на проведение научных исследований аспирантами, молодыми учеными и кандидатами наук УрФУ 2011, 2012 г.

Цель работы. Исследование термодинамических закономерностей электростатической, стерической и электростерической стабилизации водных суспензий наночастиц оксидов Al и Fe, полученных методами электрического взрыва и лазерного испарения, с целью обеспечения устойчивости к процессам агрегирования в условиях, моделирующих физиологические среды.

В рамках поставленной **цели** решались следующие **задачи**:

1. Изучение процессов агрегирования нанопорошков оксидов алюминия и железа в водных суспензиях, полученных редиспергированием воздушно-сухих нанопорошков в воде и водных растворах стабилизаторов: цитрата Na, олигомерных полиакриловой и полиметакриловой кислот и их аммонийных солей.

2. Изучение влияния механизма стабилизации на процессы агрегирования в водных суспензиях оксидов алюминия и железа при изменении кислотности среды, концентрации стабилизатора и концентрации фонового электролита.

3. Исследование процессов полной и необратимой адсорбции стабилизаторов на поверхности нанопорошков Al_2O_3 и $Fe_{3-x}O_4$ из водных растворов.

4. Исследование термодинамики взаимодействия стабилизаторов с поверхностью нанопорошков Al_2O_3 и $Fe_{3-x}O_4$ в бинарной композиции и водной среде.

5. Установление взаимосвязи адсорбции стабилизаторов и дисперсности нанопорошков Al_2O_3 и $Fe_{3-x}O_4$ в стабилизированных водных суспензиях с термодинамическими параметрами взаимодействия стабилизаторов с поверхностью данных нанопорошков в бинарной композиции и водной среде.

6. Изучение возможности применения стабилизированных водных суспензий нанопорошков Al_2O_3 и $Fe_{3-x}O_4$ в качестве контрастирующих материалов в ультразвуковой диагностике заболеваний сердца и сосудов.

Научная новизна.

- Установлено, что нанопорошок оксида железа, полученный методом лазерного испарения, способен образовывать устойчивую водную суспензию при отсутствии стабилизатора. Самостабилизация такой суспензии основана на формировании солевых форм на поверхности частиц при их получении в азотно-кислородной атмосфере.

- Установлено, что в водных суспензиях оксидов Al и Fe, полученных методами ЭВП и ЛИ, в средах с большой ионной силой, моделирующих

физиологический раствор, наиболее эффективной является стабилизация по электростерическому механизму.

- Установлено, что электростатические, стерические и электростерические стабилизаторы способны необратимо адсорбироваться на поверхности нанопорошка оксида железа.

- Впервые проведены термодинамические измерения межфазного взаимодействия в бинарных композициях нанопорошков оксидов Al и Fe и стабилизаторов различной природы: электростатического стабилизатора цитрата Na, стерических стабилизаторов полиакриловой и полиметакриловой кислот и электростерических стабилизаторов полиакрилата и полиметакрилата аммония. Установлено, что увеличение отрицательных значений энтальпии адгезии стабилизаторов в насыщенном адсорбционном слое приводит к увеличению максимального значения адсорбции стабилизаторов на поверхности нанопорошков $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ и Al_2O_3 .

- Впервые проведены термодинамические измерения межфазного взаимодействия нанопорошка $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, полученного методом физического высокоэнергетического диспергирования, и стабилизаторов различной природы в водной среде. Установлено, что увеличение экзотермичности взаимодействия стабилизаторов с поверхностью нанопорошка $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ в водной среде приводит к росту значения адсорбции стабилизаторов на его поверхности и к уменьшению средневзвешенного диаметра агрегатов в водной суспензии как при отсутствии фонового электролита NaCl, так и в физиологической области концентрации NaCl.

Практическое значение работы. Полученные в диссертации данные о влиянии механизма стабилизации на процессы агрегирования в водных суспензиях оксидов алюминия и железа, полученных методами высокоэнергетического физического диспергирования, при изменении кислотности среды, концентрации стабилизатора и концентрации фонового электролита, моделирующего физиологические среды организма человека, позволяют выработать рекомендации по приготовлению биосовместимой водной суспензии нанопорошков оксидов алюминия и железа, устойчивой в физиологических средах организма. Полученные данные позволяют предложить конкретные способы приготовления и составы таких суспензий, которые можно будет использовать как основу для создания препаратов, используемых в локальной гипертермии, магниторезонансной и ультразвуковой диагностике.

Показана принципиальная возможность использования стабилизированных водных суспензий нанопорошков оксида алюминия в качестве контрастирующих агентов для диагностики заболеваний сердца и сосудов. Установлено, что яркость ультразвукового изображения не зависит от скорости протекания суспензии наночастиц и увеличивается, с ростом объемной концентрации твердой дисперсной фазы в суспензии. В области

значений pH, соответствующих нормальному кислотно-щелочному равновесию крови интенсивность эхосигнала в суспензии нанопорошка Al_2O_3 максимальна.

Проведенные исследования легли в основу патента РФ № 2444296 от 10.03.2012 «Способ использования суспензий наночастиц оксидов металлов в качестве контрастных веществ для ультразвуковой визуализации сердца и сосудов».

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены и обсуждены на XX-ой всероссийской научно-технической конференции студентов, молодых ученых и специалистов «Биомедсистемы» (Рязань, 2007), 5, 7-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2008, 2009, 2011 г.), 19, 20, 21, 22-ой Всероссийской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2009-2012 гг.), Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов в области нанотехнологий и наноматериалов (Москва, 2010 г.), XVII-ой Зимней школе по механике сплошных сред (Пермь, 2011 г.), 66-ой всероссийской научно-практической конференции молодых учёных и студентов с международным участием «Актуальные вопросы современной медицинской науки и здравоохранения» (Екатеринбург, 2011 г.), Международной научно-практической конференции «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании 2011» (Одесса, 2011 г.), Международной конференции «Исследование материалов с использованием методов термического анализа, калориметрии и сорбции газа» (Санкт-Петербург, 2012 г.), Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012» (Санкт-Петербург, 2012 г.), Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы химической науки и образования» (Чебоксары, 2012 г.), I-ой Всероссийской Интернет-конференции «Грани науки 2012» (Казань, 2012 г.), Всероссийской конференции «Актуальные проблемы физики полимеров и биополимеров» (Москва, 2012 г.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 23 работы, в том числе: 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, 3 – в сборниках трудов, 16 тезисов докладов Всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, включающего 135 библиографических ссылок, и приложения. Работа изложена на 176 листах машинописного текста, содержит 66 рисунков и 12 таблиц.

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы работы, представлена цель и задачи диссертационной работы, отражена ее научная новизна и практическая значимость. Указаны положения, выносимые на защиту, публикации, апробация, структура и объем работы.

В первой главе проведен обзор и анализ литературных данных по теме диссертации. Она состоит из двух разделов. Первый раздел содержит описание и анализ актуальных физических, химических и биологических методов получения нанопорошков оксидов металлов. Во втором разделе проанализированы принципы стабилизации и дезагрегирования водных суспензий нанопорошков оксидов металлов в водной среде. Рассмотрена адсорбция стабилизаторов на поверхности наночастиц оксидов металлов. Рассмотрены электростатический, стерический и электростерический механизмы стабилизации водных суспензий оксидов металлов. Проанализированы их достоинства и недостатки.

Вторая глава состоит из двух разделов.

В первом полностью охарактеризованы нанопорошки оксидов алюминия и железа, полученных методами электрического взрыва проволоки (ЭВП) и лазерного испарения (ЛИ) в лаборатории импульсных процессов Института электрофизики (УрО РАН).

Нанопорошки Al_2O_3 партий 20n, 42n, 95n и 117nf и $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ партии 20n были получены методом ЭВП. Нанопорошок $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ партии 2161 был получен методом ЛИ. Образец Al_2O_3 -IAM (Inframat Advanced Materials, США), полученный плазмохимическим методом, использовался для сравнения с электровзрывными порошками.

На микрофотографиях (рис. 1) видно, что наночастицы Al_2O_3 и $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, полученных методами ЭВП и ЛИ, имеют гладкую поверхность и форму близкую к сферической.

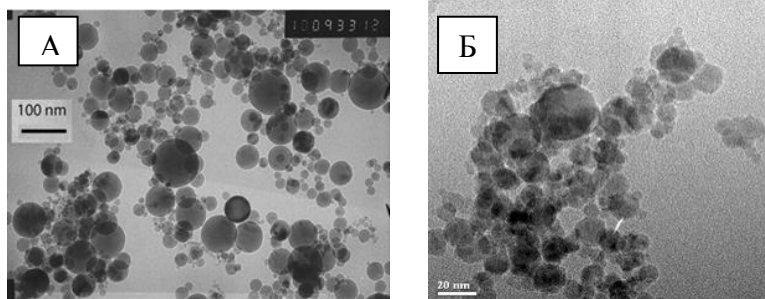


Рис. 1. Электронные микрофотографии нанопорошков ЭВП Al_2O_3 (А) и ЛИ $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (Б).

Характеристики исследованных порошков Al_2O_3 и $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ представлены в таблицах 1 и 2, соответственно.

Таблица 1

Характеристики порошков Al_2O_3

Образец	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$d_{\text{БЭТ}}, \text{нм}$	фазовый состав		
			$\alpha, \%$	$\gamma, \%$	$\delta, \%$
IAM	9	169	100	-	-
117nf	20	83	-	17	83
42n	30	56	-	50	50
20n	38	44	-	40	60
95n	44	34	-	30	70

Таблица 2

Характеристики порошков $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Образец	Стехиометрич. форм.	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$d_{\text{БЭТ}}, \text{нм}$	фазовый состав	
				Магнетит, $\text{Fd}_{3\text{m}}, \%$	Гематит, $\text{R}_{3\text{c}}, \%$
20n	$\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$	20	57	90	10
2161	$\text{Fe}_{2.68}\text{O}_4$	90	14	100	0

Стабилизаторами суспензий выступали электростатический дисперсант цитрат Na (ОАО «Реактив», $\text{MM} = 357 \text{ г/моль}$), электростерические дисперсанты полиакрилат ($\text{NH}_4\text{ПАК}$) (Ciba Specialty Chemicals, $\text{MM} = 4.0 \times 10^3$) и полиметакрилат ($\text{NH}_4\text{ПМАК}$) (R.T. Vanderbilt Company, $\text{MM} = 1.6 \times 10^4$) аммония, стерические дисперсанты полиметакриловая (ПМАК) (Кафедра ВМС ИЕН УрФУ, $\text{MM} = 3.0 \times 10^4$) и полиакриловая (ПАК) (НИИ Химии и технологии им. Каргина, $\text{MM} = 3.6 \times 10^4$) кислоты.

Также в данном разделе приведены методики приготовления водных суспензий нанопорошков оксидов металлов.

Во втором разделе описаны используемые в работе методы исследования. Методами электронной микроскопии (JEOL JEM 2100, Karl-Zeiss LEO 9820), низкотемпературной сорбции азота (Micromeritics TriStar 3020), рентгенофазового анализа (Bruker D8 Discover) и потенциометрического титрования (Schott TitroLine Easy M1) были охарактеризованы нанопорошки. Методом комплексного термического анализа (NETZSCH STA409) была установлена причина самостабилизации водной суспензии нанопорошка оксида железа, полученного методом ЛИ, и изучена необратимая адсорбция стабилизаторов на поверхности нанопорошка оксида железа, полученного методом ЭВП. Методом динамического рассеяния света (Brookhaven ZetaPlus) было изучено

агрегирование нанопорошков в водных суспензиях, а методом электрофоретического рассеяния света (Brookhaven ZetaPlus) – электрокинетические свойства суспензий. Методом рефрактометрии (ATAGO DR-A1) была изучена адсорбция стабилизаторов на поверхности нанопорошков из водного раствора. Методом изотермической микрокалориметрии (ДАК-1.1) были получены значения энтальпии взаимодействия нанопорошков оксидов металлов со стабилизаторами в бинарной композиции и водной среде. Методом УЗ диагностики (Siemens Sonoline Adara) были изучены контрастные свойства водных суспензий оксидов алюминия и железа.

Третья глава диссертационной работы посвящена исследованию закономерностей стабилизации и агрегирования наночастиц $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ и Al_2O_3 в водной суспензии.

Основной особенностью нанопорошков оксидов алюминия и железа, полученных методами высокоэнергетического диспергирования, является то, что при диспергировании в водной среде они образуют устойчивые суспензии в отсутствие стабилизаторов.

Явление самостабилизации электровзрывных порошков Al_2O_3 было описано в литературе [1]. В диссертации показано, что самостабилизация водной суспензии оксида Fe, полученного методом лазерного испарения, имеет ту же природу и обусловлено гидролизом следов нитрата Fe, образующегося на поверхности наночастиц при их конденсации в окислительной атмосфере (смесь $\text{N}_2 + \text{O}_2$) при лазерном испарении. О наличии следов нитратов свидетельствуют пики выделения воды и оксида азота, зарегистрированные при термическом отжиге нанопорошка $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, полученного методом ЛИ.

При диспергировании нанопорошка оксида железа в воде, происходит диссоциация нитратов железа с поверхности. При этом катионы Fe^{z+} гидролизуются и адсорбируются на наночастицах, обеспечивая формирование положительного электрического заряда на границе раздела фаз и положительных значений электрокинетического ζ -потенциала.

Распределение частиц по размерам в самостабилизированных водных суспензиях нанопорошков $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ и Al_2O_3 сдвинуто в сторону больших размеров по отношению к распределению для сухих порошков (рис. 2). Это однозначно свидетельствует о том, что наночастицы в водной суспензии агрегированы. Мультимодальное распределение частиц по размерам в суспензии (рис. 3) показывает, что в ней присутствуют как индивидуальные частицы, так и их агрегаты, которые не разрушаются при УЗ-обработке.

По-видимому, при приготовлении самостабилизированных водных суспензий ЭВП и ЛИ нанопорошков Al_2O_3 и $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ двойной электрический слой формируется как вокруг индивидуальных частиц, так и их агрегатов, препятствуя дальнейшему слипанию индивидуальных частиц, их агрегатов и частиц с агрегатами между собой.

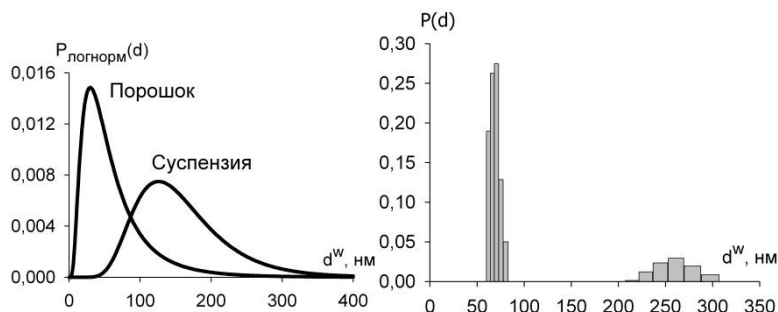


Рис. 2. Сопоставление кривых весового распределения по размерам ЭВП нанопорошка Al_2O_3 в сухом состоянии и в водной суспензии.

Рис. 3. Мультимодальное распределение частиц по размерам в суспензии ЭВП нанопорошка Al_2O_3 .

Помимо первичного агрегирования наночастиц в воздушно-сухом порошке существует вторичное агрегирование в суспензии, зависящее, в том числе, и от кислотности среды.

Для всех исследованных суспензий Al_2O_3 и $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, стабилизированных электростатически, на зависимостях средневзвешенного диаметра агрегатов от pH наблюдался максимум. Так, в самостабилизированной суспензии ЛИ нанопорошка $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ максимум находится при pH 7.0-8.0, а в суспензии ЭВП нанопорошка $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, стабилизированной цитратом Na – при pH 3.5-4.0 (рис. 4 А).

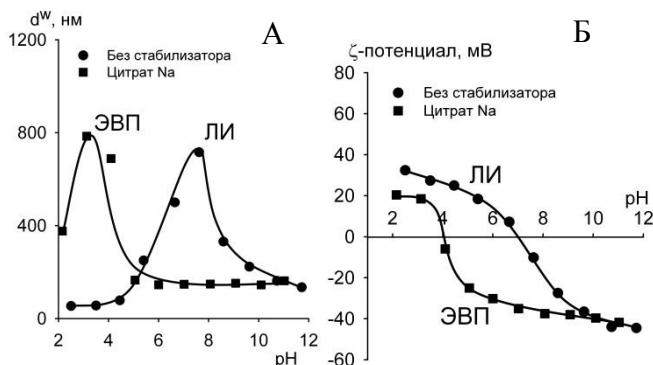


Рис. 4. Зависимости средневзвешенного диаметра агрегатов (А) и ζ -потенциала (Б) от кислотности среды для электростатически стабилизированных суспензий ЭВП и ЛИ $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Усиление агрегирования в определенном диапазоне pH для суспензий, стабилизированных электростатически, является ожидаемым результатом и

связано с изменениями в строении двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности частиц. На рисунке 4 Б представлены измеренные методом электрофоретического светорассеяния величины ζ -потенциала в исследованных водных суспензиях в зависимости от pH.

В диапазоне pH, где наблюдается максимум размера агрегатов в суспензиях, находится изоэлектрическая точка данных суспензий (рис. 4 Б). Очевидно, что резкий рост размеров обусловлен сжатием ДЭС в процессе перезарядки поверхности частиц, при которой электростатическое отталкивание между ними уменьшается, способствуя усилению агрегирования.

Зависимости средневзвешенного диаметра агрегатов от pH среды для суспензий ЭВП нанопорошка $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, стабилизированных электростерическими стабилизаторами $\text{NH}_4\text{ПАК}$ и $\text{NH}_4\text{ПМАК}$, существенно отличаются от зависимостей для электростатически стабилизированных суспензий. В пределах погрешности эксперимента зависимости средневзвешенного диаметра частиц в суспензиях ЭВП $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, стабилизированных олигомерными дисперсантами, характеризуются единой кривой (рис. 5 А). Максимальный размер агрегатов наблюдается при pH = 2. По мере увеличения значения pH размер агрегатов монотонно уменьшается.

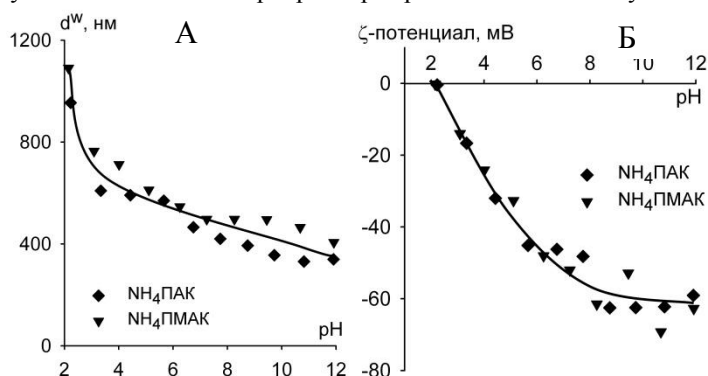


Рис. 5. Зависимости средневзвешенного диаметра агрегатов (А) и ζ -потенциала (Б) от кислотности среды для электростерически стабилизированных суспензий ЭВП $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Зависимость ζ -потенциала от pH для данных суспензий также общая (рис. 5 Б). Минимальное по величине значение ζ -потенциала данных суспензий находится в области pH = 2 и именно в этой области наблюдается наибольший размер агрегатов.

Помимо кислотности среды на агрегирование в водных суспензиях оксидов металлов влияет концентрация стабилизатора. Для всех стабилизаторов использовали нормальную концентрацию, которая в случае

олигомерных стабилизаторов ПАК, $\text{NH}_4\text{ПАК}$, $\text{NH}_4\text{ПМАК}$ представляла собой нормальную концентрацию звеньев.

С ростом концентрации стабилизаторов в суспензиях ЭВП $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ наблюдался рост размера частиц (рис. 6 А). Средневзвешенный диаметр частиц в суспензии, стабилизированной цитратом Na, минимален. В суспензиях, стабилизированных $\text{NH}_4\text{ПАК}$ и ПАК, размер частиц больше. Еще больше размер частиц в суспензии, стабилизированной $\text{NH}_4\text{ПМАК}$. Аналогичные зависимости наблюдались для стабилизированных суспензий плазмохимического оксида алюминия.

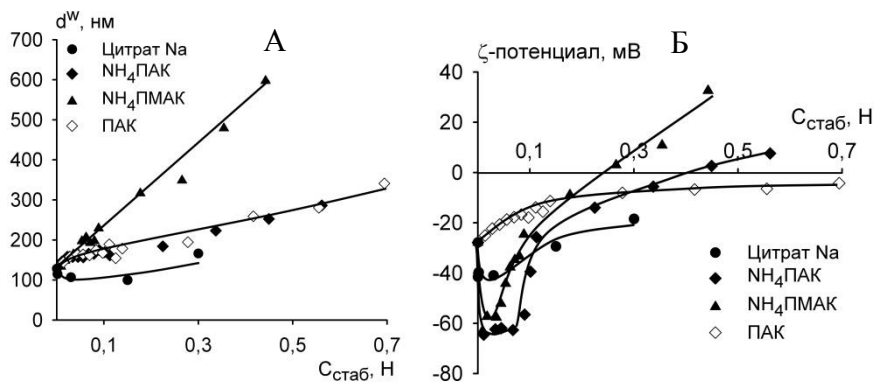


Рис. 6. Зависимости средневзвешенного диаметра агрегатов (А) и ζ -потенциала (Б) от концентрации стабилизаторов для суспензий ЭВП $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Зависимости ζ -потенциала от концентрации стабилизатора для суспензий ЭВП $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, стабилизированных цитратом Na, $\text{NH}_4\text{ПАК}$ и $\text{NH}_4\text{ПМАК}$ характеризуются кривыми с минимумом, который обеспечивает наибольшую устойчивость суспензий в области малых концентраций (рис. 6 Б). Увеличение концентрации приводит уменьшению ζ -потенциала по абсолютной величине вследствие сжатия ДЭС при увеличении концентрации ионов в растворе. Для суспензии, стабилизированной ПАК, минимума на зависимости ζ -потенциала не наблюдалось. По эффективности предотвращения вторичной агрегации в водной среде стабилизаторы можно выстроить в следующий ряд: цитрат Na – $\text{NH}_4\text{ПАК}$, ПАК – $\text{NH}_4\text{ПМАК}$.

Применение водных суспензии оксидов металлов в медицине и биотехнологии предполагает их устойчивость в средах с большими концентрациями сильных электролитов, например в физиологическом растворе, солевой состав которого близок к плазме крови. Поэтому было изучено влияние фонового электролита NaCl на агрегирование наночастиц в водных суспензиях Al_2O_3 и $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Для стабилизированных суспензий Al_2O_3 и $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ наблюдались похожие зависимости среднего размера частиц от концентрации NaCl : размер частиц остается постоянным до достижения области концентраций фоновое электролита 0.08 – 0.2 моль/л, соответствующей физиологической концентрации солей в плазме крови, после чего начинает увеличиваться, достигая наибольшего значения при $C_{\text{NaCl}}=1\text{M}$ (рис. 7 А). ζ -потенциал в суспензиях отрицательный и уменьшается по абсолютной величине с увеличением концентрации NaCl (рис. 7 Б). Это происходит из-за сжатия ДЭС при увеличении концентрации ионов в растворе.

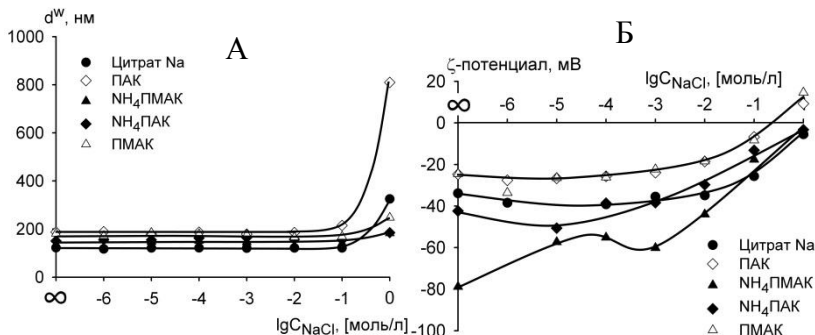


Рис. 7. Зависимости средневзвешенного диаметра агрегатов (А) и ζ -потенциала (Б) от концентрации NaCl для суспензий ЭВП $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

В физиологическом диапазоне концентраций хлорида натрия в ряду ПАК – ПМАК – $\text{NH}_4\text{ПАК}$, $\text{NH}_4\text{ПМАК}$ – цитрат Na наблюдается усиление стабилизирующего действия и уменьшение средневзвешенного диаметра агрегатов (рис. 8). Аналогичная картина наблюдалась в стабилизированных суспензиях оксида алюминия.

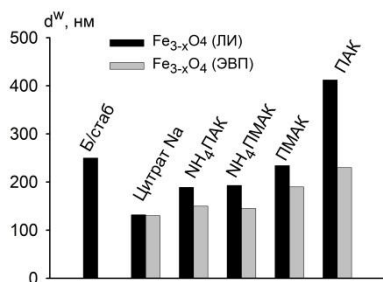


Рис. 8. Средневзвешенный диаметр агрегатов в физиологической области концентраций NaCl .

Таким образом, для приготовления биосовместимых суспензий ЭВП оксидов железа и алюминия, устойчивых в средах с большой ионной силой лучше использовать электростерические стабилизаторы $\text{NH}_4\text{ПАК}$ и $\text{NH}_4\text{ПМАК}$. Для приготовления подобной суспензии на основе оксида железа также подходит электростатический стабилизатор цитрат Na .

Четвертая глава диссертационной работы посвящена исследованию термодинамики взаимодействия стабилизаторов с поверхностью наночастиц $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ и Al_2O_3 . Для этого была

изучена адсорбция стабилизаторов из водного раствора на поверхности нанопорошков оксидов алюминия и железа и измерен тепловой эффект взаимодействия стабилизаторов с нанопорошками в бинарной композиции и водной среде.

Изотермы адсорбции всех стабилизаторов на поверхности нанопорошков оксидов алюминия и железа имеют вид кривых с насыщением (рис. 9). В ряду $\text{NH}_4\text{ПМАК}$ – ПМАК – $\text{NH}_4\text{ПАК}$ – ПАК – цитрат Na происходит увеличение адсорбции стабилизаторов. Во всей исследованной области концентраций поликислоты лучше адсорбируются на поверхности нанопорошков оксидов алюминия и железа, чем их аммонийные соли.

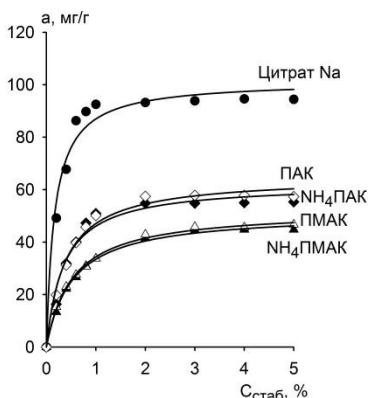


Рис. 9. Изотермы адсорбции стабилизаторов на поверхности ЭВП нанопорошка $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Экспериментальные изотермы адсорбции изученных стабилизаторов в широком диапазоне концентраций были описаны уравнением адсорбции Лангмюра.

$$a = a_{\max} \frac{KC}{1+KC} \quad (1)$$

где a_{\max} – максимальная адсорбция, мг/г; K – константа адсорбции.

Значение максимальной адсорбции стабилизаторов уменьшается в ряду цитрат Na – ПАК – $\text{NH}_4\text{ПАК}$ – ПМАК – $\text{NH}_4\text{ПМАК}$ для обоих нанопорошков.

Из литературы [2] известно, что полимерные стабилизаторы могут необратимо сорбироваться на твердой поверхности частиц за счет межмолекулярного взаимодействия. Поэтому методом термического анализа была исследована необратимая адсорбция

всех стабилизаторов на поверхности ЭВП нанопорошка $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. При термическом отжиге данного нанопорошка, центрифугированного из суспензии и промытого, происходит выделение H_2O и CO_2 , сопровождающееся уменьшением массы навески и выделением тепла. Это говорит о том, что происходит сгорание органического вещества стабилизатора, оставшегося на поверхности наночастиц. В ряду ПАК – $\text{NH}_4\text{ПАК}$ – цитрат Na – ПМАК – $\text{NH}_4\text{ПМАК}$ происходит увеличение доли стабилизатора, сорбированного необратимо. Этот результат может быть использован для модификации поверхности наночастиц олигомерными или полимерными стабилизаторами. Для получения полимерных оболочек на наночастицах предпочтительно использовать олигомерные или полимерные полиэлектролиты на основе ПМАК.

Прямой характеристикой взаимодействия стабилизаторов с поверхностью нанопорошков является энтальпия взаимодействия в бинарной композиции.

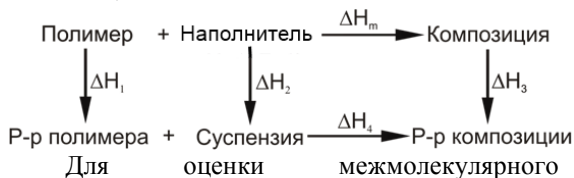


Рис.10.
Термохимический цикл
для расчета энтальпии
межмолекулярного
взаимодействия.

взаимодействия стабилизатора с нанопорошками оксидов алюминия и железа использовали термохимический цикл, основанный на измерении энтальпии растворения полимера (ΔH_1), энтальпии смачивания нанопорошка водой (ΔH_2), энтальпии растворения композиции (ΔH_3) и энтальпии смешения раствора стабилизатора с суспензией (ΔH_4) (рис. 10). Энтальпии смешения (взаимодействия) стабилизаторов с нанопорошком рассчитывали по формуле:

$$\Delta H_m = \omega_1 \Delta H_1 + \omega_2 \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4 \quad (2)$$

На рисунке 11 представлены концентрационные зависимости энтальпии смешения стабилизаторов с нанопорошком Al_2O_3 при 298 К.

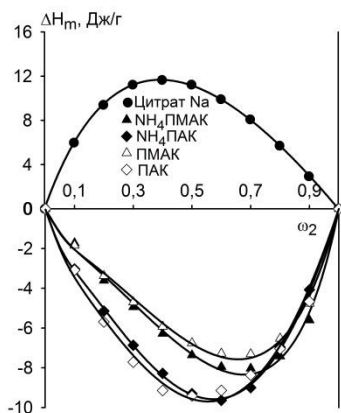


Рис. 11. Концентрационные зависимости энтальпии смешения стабилизаторов с нанопорошком Al_2O_3 при 298 К. Линии – результат интерполяции уравнениями (3) и (4).

Концентрационные зависимости энтальпии смешения для всех олигомерных стабилизаторов выражаются гладкими кривыми с минимумом, полностью лежащими в области отрицательных значений энтальпии. Концентрационная зависимость энтальпии смешения цитрата Na выражается гладкой кривой с максимумом, полностью лежащей в положительной области значений энтальпии. Это связано с тем, что при образовании насыщенного адсорбционного слоя в композиции происходит изотермическое плавление цитрата натрия при температуре опыта.

Для того чтобы оценить энтальпию адгезии в насыщенном адсорбционном слое для олигомерных стабилизаторов экспериментальные данные были интерполированы уравнением, учитывающим суперпозицию адгезионного взаимодействия стабилизаторов с

нанопорошком и изменение структуры олигомерных стабилизаторов на межфазной границе [3].

$$\Delta H_m = \Delta H_{\text{адг}}^{\infty} \frac{K(1-\omega_{\text{нап}})\omega_{\text{нап}}S_{\text{уд}}}{K(1-\omega_{\text{нап}})+S_{\text{уд}}\omega_{\text{нап}}} - \frac{\varepsilon_{22}}{M_{\text{зв}}} \varphi_{\text{пол}} \gamma \exp\left(-\frac{(1-\omega_{\text{нап}})}{S_{\text{уд}}\omega_{\text{нап}}d_{\text{пол}}l_0}\right) \quad (3)$$

где $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ - энтальпия адгезии в насыщенном адсорбционном слое; K – константа адсорбции; $\omega_{\text{нап}}$ – массовая доля наполнителя в композиции; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность наполнителя; ε_{22} – энергия когезии олигомера; $\varphi_{\text{пол}}$ – объемная доля олигомера; $M_{\text{зв}}$ – молекулярная масса звена олигомера; $d_{\text{пол}}$ – плотность олигомера; l_0 – характерная толщина поверхностного адгезионного слоя; γ – максимальное увеличение доли вакансий в стеклообразном состоянии олигомера вблизи поверхности.

В случае цитрата Na уравнение (3) было модифицировано с учетом его энтальпии плавления.

$$\Delta H_m = (S_{\text{уд}}\Delta H_{\text{адг}}^{\infty} + \Delta H_{\text{пл}}) \frac{K(1-\omega_{\text{нап}})\omega_{\text{нап}}}{K(1-\omega_{\text{нап}})+S_{\text{уд}}\omega_{\text{нап}}} \quad (4)$$

где $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ - энтальпия адгезии в насыщенном адсорбционном слое; $\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпия плавления цитрата Na; K – константа адсорбции; $\omega_{\text{нап}}$ – массовая доля наполнителя в композиции; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность наполнителя.

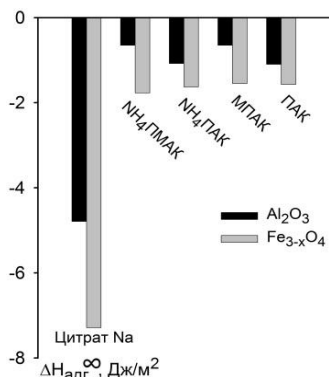


Рис. 12. Энтальпия адгезии стабилизаторов в насыщенном адсорбционном слое на поверхности нанопорошков Al_2O_3 и $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

адсорбции.

При адсорбции из раствора в процесс взаимодействия нанопорошка и стабилизатора вмешивается третий компонент – вода. Вода формирует

Второе слагаемое в уравнении (4) отсутствует, так как цитрат Na является низкомолекулярным веществом.

Сопоставление значений энтальпии адгезии стабилизаторов в насыщенном адсорбционном слое на поверхности нанопорошков Al_2O_3 и $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (рис. 12), показывает, что все стабилизаторы лучше взаимодействуют с поверхностью нанопорошка оксида железа, что выражается в более отрицательных значениях предельной энтальпии адгезии. Наиболее отрицательными значениями энтальпии адгезии обладает цитрат Na.

Параметры адгезии стабилизаторов коррелируют с параметрами их адсорбции на поверхности нанопорошков. Чем более отрицательно значение предельной энтальпии адгезии, тем больше значение предельной

гидратные оболочки вокруг молекул и ионов стабилизаторов, а также вокруг частиц порошков, конкурируя с молекулами стабилизаторов при адсорбции на наночастицах. Поэтому для уточнения корреляции между адсорбционным поведением и взаимодействием стабилизаторов с нанопорошками нужно учесть влияние водной среды.

Для оценки межмолекулярного взаимодействия стабилизаторов с нанопорошком оксида железа в водной среде использовали термохимический цикл, основанный на измерении энтальпии смачивания нанопорошка водой ($\Delta H_{\text{смач}1}$) и растворами стабилизаторов ($\Delta H_{\text{смач}2}$) (рис. 13).

Энтальпию взаимодействия рассчитывали по формуле:

$$\Delta H_{\text{вз}} = \Delta H_{\text{смач}2} - \Delta H_{\text{смач}1} \quad (5)$$

Концентрационные зависимости энтальпии взаимодействия цитрата Na, $\text{NH}_4\text{ПАК}$ и $\text{NH}_4\text{ПМАК}$ с нанопорошком $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ в водной среде выражаются кривыми с минимумом при концентрации стабилизатора 0.2% (рис. 14). При данной концентрации в ряду цитрат Na – $\text{NH}_4\text{ПАК}$ – $\text{NH}_4\text{ПМАК}$ наблюдается убывание экзотермичности взаимодействия.

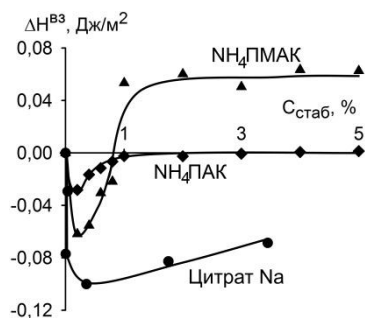


Рис. 14.
Концентрационные зависимости энтальпии взаимодействия нанопорошка $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ со стабилизаторами в водной среде.



Рис. 13. Термохимический цикл для расчета энтальпии межмолекулярного взаимодействия.

С увеличением отрицательных значений энтальпии взаимодействия стабилизатора с нанопорошком в водной среде возрастает величина адсорбции данного стабилизатора. Чем больше энергии выделяется при взаимодействии стабилизатора с поверхностью нанопорошка, тем прочнее связь молекул с поверхностью, меньше десорбция стабилизатора и больше значение адсорбции. Данный вывод подтверждается приведенным в диссертации анализом корреляции максимальной адсорбции стабилизаторов с энтальпией адгезии в насыщенном адсорбционном слое в бинарных композициях нанопорошок – стабилизатор.

С увеличением экзотермичности взаимодействия стабилизатора с

поверхностью нанопорошка $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ средневзвешенный диаметр частиц в суспензиях уменьшается как в отсутствии фонового электролита, так и в физиологической области концентрации NaCl (рис. 15), что свидетельствует о возрастании стабилизирующего действия при усилении взаимодействия стабилизатора с поверхностью нанопорошка.

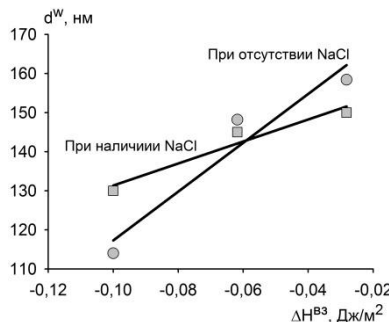


Рис. 15. Зависимости средневзвешенного диаметра агрегатов в водных суспензиях ЭВП $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ от энтальпии взаимодействия стабилизаторов с поверхностью нанопорошка в водной среде.

Пятая глава диссертационной работы посвящена исследованию возможности применения водных суспензий наночастиц $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ и Al_2O_3 как контрастных веществ при УЗ диагностике в медицине. Исследование проводилось совместно с кафедрой биофизики Уральской государственной медицинской академии.

Все измерения яркости УЗ изображения проводили при скорости 3×10^{-2} м/с, соответствующей скорости потока крови в крупных кровеносных сосудах.

Яркость ультразвукового изображения увеличивается с ростом объемной концентрации твердой дисперсной фазы в суспензии (рис. 16).

Чем больше доля фазы, имеющей скорость звука отличную от скорости звука в среде, тем больше интенсивность рассеяния УЗ. Видно, что оксид железа, обладает более низкими акустическими свойствами, чем оксид алюминия.

Яркость УЗ-изображения в суспензии нанопорошков оксидов металлов возрастает с увеличением удельной поверхности (рис. 17 А). Вероятно это связано с ее влиянием на степень агрегирования нанопорошка в суспензии Σ . Чем больше удельная поверхность, тем меньше средний диаметр частиц в воздушно-сухом состоянии, тем больше их поверхностная энергия, которую частицы стремятся уменьшить, образуя агрегаты. Поэтому чем меньше частицы, тем больше степень их агрегирования в суспензии.

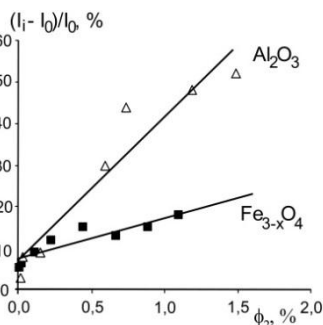


Рис. 16. Зависимость яркости УЗ изображения от объемной концентрации нанопорошков оксидов металлов.

Мы предполагаем, что основным источником рассеяния УЗ являются агрегаты наночастиц. Данное предположение подтверждает зависимость яркости УЗ изображения от степени агрегирования нанопорошка $\Sigma = (d_a/d_q)^3$ в водной суспензии (рис. 17 Б) (d_a – средний диаметр агрегатов, d_q – средний диаметр частиц в порошке).

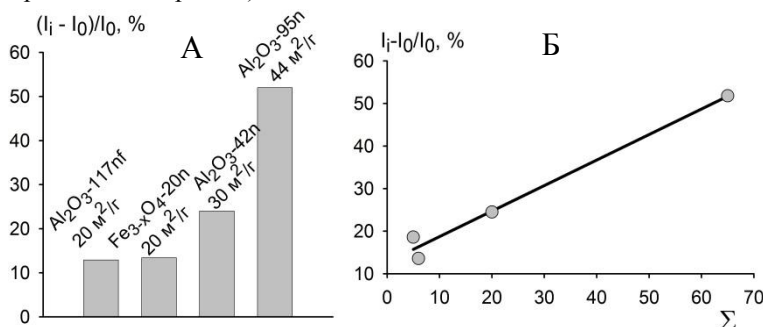


Рис. 17. Зависимости яркости УЗ изображения от удельной поверхности нанопорошков (А) и их степени агрегирования в водной суспензии (Б).

Зависимость яркости УЗ изображений суспензий от pH имеет экстремальный характер с максимумом в диапазоне pH 6.3–7.4 (рис. 18 А). В области значений pH 7.25–7.45, соответствующих нормальному кислотно-щелочному равновесию крови, рассеяние УЗ в суспензии близко к максимальному. Возрастание интенсивности эхосигнала при изменении кислотности от 2.0 до 7.4 является следствием увеличения степени агрегирования наночастиц в суспензии (рис. 18 Б). Наибольшая яркость отраженного эхосигнала соответствует началу агрегирования суспензии оксида алюминия при увеличении значения pH.

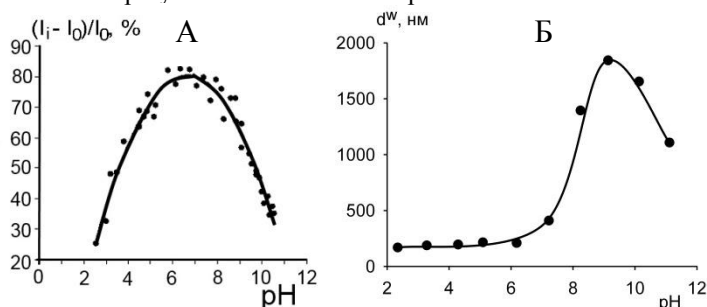


Рис. 18. Зависимости яркости УЗ изображения (А) и средневзвешенного диаметра (Б) от кислотности среды для ЭВП нанопорошка Al_2O_3 .

При введении суспензии в сыворотку и плазму крови интенсивность эхосигнала снижается. Серия суспензий на основе физиологического

раствора демонстрирует снижение яркости от 77.4% при концентрации нанопорошка 4% до 50.5% при концентрации 0.7%. Аналогичная закономерность наблюдается в растворах с добавлением плазмы или сыворотки крови. Тем не менее, при любой фиксированной концентрации нанопорошка в суспензии значение средней яркости изображения самое высокое для физиологического раствора и самое низкое в растворе с содержанием плазмы крови. Суспензия с сывороткой крови демонстрирует промежуточные значения яркости.

Результаты данного исследования легли в основу разработки нового способа использования наноматериалов для ультразвуковой локализации сердца и сосудов, на который был получен патент [4].

Выводы по диссертационной работе

1. В водных суспензиях Al_2O_3 , полученного методом электрического взрыва проволоки и $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, полученного методом лазерного испарения наблюдается явление самостабилизации. Это связано с гидролизом нитратов металлов, образующихся на поверхности нанопорошков при высокоэнергетическом диспергировании на воздухе, вследствие чего в суспензии вокруг частиц нанопорошков формируется ДЭС, способствующий их диспергированию.

2. Наиболее эффективными стабилизаторами для приготовления биосовместимых водных суспензий нанопорошков Al_2O_3 и $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ для перспективного применения в биомедицинских целях являются электростерические стабилизаторы $\text{NH}_4\text{ПАК}$ и $\text{NH}_4\text{ПМАК}$, так как стабилизированные ими суспензии демонстрируют высокую устойчивость и низкую степень агрегирования в физиологической области концентрации фонового электролита NaCl .

3. При адсорбции цитрата Na , ПАК , ПМАК , $\text{NH}_4\text{ПАК}$ и $\text{NH}_4\text{ПМАК}$ на поверхности нанопорошков Al_2O_3 и $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ из водного раствора до 40% стабилизатора сорбируется необратимо. Средневзвешенные диаметры агрегатов в суспензиях $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ и Al_2O_3 в физиологической области концентраций NaCl увеличиваются с увеличением полной адсорбции стабилизатора на поверхности нанопорошков.

4. С использованием термохимического цикла получены концентрационные зависимости энтальпии смешения в бинарной композиции нанопорошков оксидов алюминия и железа со стабилизаторами во всей области составов. Значения энтальпии адгезии в насыщенном адсорбционном слое для всех стабилизаторов отрицательны и увеличиваются по абсолютной величине в ряду $\text{NH}_4\text{ПМАК} - \text{ПМАК} - \text{NH}_4\text{ПАК} - \text{ПАК} - \text{цитрат Na}$, что приводит к увеличению максимального значения адсорбции стабилизаторов на поверхности частиц из водного раствора.

5. В водной среде цитрат Na , $\text{NH}_4\text{ПАК}$ и $\text{NH}_4\text{ПМАК}$ взаимодействуют с поверхностью $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ с выделением тепла. Увеличение экзотермичности

взаимодействия стабилизаторов с поверхностью нанопорошка в водной среде приводит к увеличению значения адсорбции стабилизаторов на поверхности и уменьшению средневзвешенного диаметра агрегатов в водной суспензии как при наличии, так и при отсутствии фоновго электролита NaCl.

6. Стабилизированные водные суспензии нанопорошков Al_2O_3 и $Fe_{3-x}O_4$ могут быть использованы в качестве контрастирующих агентов для диагностики заболеваний сердца и сосудов. Установлено, что в диапазоне скоростей движения суспензии по силиконовой трубке установки от 3 до 26 см/с яркость ультразвукового изображения не зависит от скорости протекания. Яркость ультразвукового изображения увеличивается с ростом объемной концентрации твердой дисперсной фазы в суспензии и с увеличением степени агрегации нанопорошков. Показано, что в области значений pH, соответствующих нормальному кислотно-щелочному равновесию крови интенсивность эхосигнала в суспензии нанопорошка Al_2O_3 максимальное. В плазме крови интенсивность эхосигнала суспензий минимальна, в физиологическом растворе максимальна, а в сыворотке крови принимает промежуточные значения.

Список литературы

1. Сафронов А.П. Самостабилизация водных суспензий наночастиц оксида алюминия, полученных электровзрывным методом / А.П. Сафронов, Е.Г. Калинина, Т.А. Смирнова, Д.В. Лейман, А.В. Багазеев // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – № 12. – С. 2319-2324.
2. Помогайло А.Д. Макромолекулы как стабилизаторы ультрадисперстного состояния / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. – М.: Наука, 1988. – 420 с.
3. Сафронов А.П. Влияние межфазной адгезии и неравновесной стеклообразной структуры полимера на энтальпию смешения наполненных композитов на основе полистирола / А.П. Сафронов, А.С. Истомина, Т.В. Терзиян, Ю.И. Полякова, И.В. Бекетов // Высокомолекулярные соединения А. – 2012. – Т. 54. – № 3. – С. 411-421.
4. Патент № 2444296 от 10.03.2012. «Способ использования суспензий наночастиц оксидов металлов в качестве контрастных веществ для ультразвуковой визуализации сердца и сосудов». Бляхман Ф.А., Котов Ю.А., Сафронов А.П., Соколов С.Ю., Торопова О.А., Шкляр Т.Ф.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах,

рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов.

1. Сафронов А.П., Калинина Е.Г., Смирнова Т.А., Лейман Д.В., Багазеев А.В. Самостабилизация водных суспензий наночастиц оксида алюминия, полученных электровзрывным методом // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – № 12. – С. 2319-2324.

2. Сафронов А.П., Лейман Д.В., Благодетелев Д.Н., Котов Ю.А., Багазеев А.В., Мурзакаев А.М. Агрегация наночастиц воздушно-сухих порошков оксида алюминия в процессе повторного диспергирования в водной среде // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – № 11-12. – С. 73-80.
3. Шкляр Т.Ф., Торопова О.А., Сафронов А.П., Лейман Д.В., Котов Ю.А., Бляхман Ф.А. Акустические свойства водных суспензий оксидов металлов // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – № 3-4. – С. 50-56.
4. Шкляр Т.Ф., Дьячкова Е.П., Динисламова О.А., Сафронов А.П., Лейман Д.В., Бляхман Ф.А. Особенности ультразвуковой локализации суспензий наночастиц оксида алюминия в биологических средах // Российские нанотехнологии. – 2013– Т. 8. – № 3-4. – С. 262-268.

Другие публикации

5. Лейман Д.В., Терзиян Т.В. Получение полиэлектролитных микрокапсул со структурой «ядро-оболочка» // Материалы юбилейной XX всероссийской научно-технической конференции студентов, молодых ученых и специалистов «Биомедсистемы-2007», Рязань. – 2007. – С. 134-135.
6. Лейман Д.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Агрегативная устойчивость нанопорошков оксидов железа и алюминия в водной суспензии // Тезисы докладов XIX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург. – 2009. – С. 124-125.
7. Leyman D.V., Telminova N.V., Terzian T.V., Safronov A.P. The interaction of iron oxide nanoparticles with the polyacrylic acid and ammonium polyacrilate // Program and abstract book of 5th Saint-Petersburg young scientists conference «Modern problems of polymer science», Saint-Petersburg. – 2009. P. 57.
8. Лейман Д.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Взаимодействие наночастиц оксидов металлов с дисперсантами в водных суспензиях // Тезисы докладов XX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург. – 2010. – С. 372-373.
9. Дьячкова. Е.П., Торопова О.А., Шкляр Т.Ф., Лейман Д.В., Сафронов А.П., Бляхман Ф.А. Сравнительная оценка акустических свойств суспензии наночастиц Al_2O_3 в растворах плазмы и сыворотки крови // Тезисы докладов XX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург. – 2010. – С. 363-364.
10. Бухарина О.А., Лейман Д.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Энтальпия взаимодействия нанодисперсного порошка оксида железа с полиметакрилатом аммония // Тезисы докладов XX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург. – 2010. – С. 376-377.

11. Лейман Д.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Взаимодействие наночастиц оксидов алюминия и железа с дисперсантами в водной среде // Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ студентов в области нанотехнологий и наноматериалов. Сборник студенческих научных работ. НИЯУ МИФИ. – 2010. – С. 200-206.
12. Лейман Д.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Взаимодействие наночастиц оксида железа с дисперсантами в водной суспензии // Тезисы докладов XVII Зимней школы по механике сплошных сред, Пермь. – 2011. С. 195.
13. Лейман Д.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Агрегация наночастиц оксида железа в водных суспензиях для медицинских приложений // Материалы 66-й всероссийской научно-практической конференции молодых учёных и студентов с международным участием, часть 2 «Актуальные вопросы современной медицинской науки и здравоохранения», Екатеринбург. – 2011. – С. 22.
14. Лейман Д.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Агрегация наночастиц оксида железа в водных суспензиях с разной ионной силой // Тезисы докладов XXI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург. – 2011. – С. 416-417.
15. Бухарина. О.А., Лейман Д.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Энтальпия взаимодействия нанодисперсных порошков оксидов железа с полимерными дисперсантами // Тезисы докладов XXI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург. – 2011. – С. 447-448.
16. Лейман Д.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Агрегация наночастиц оксида железа в биосовместимых водных суспензиях с разной ионной силой // Сборник докладов 7-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург. – 2011. – с.76.
17. Лейман Д.В., Бухарина О.А., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Влияние природы стабилизатора на энтальпию взаимодействия с поверхностью нанопорошка оксида железа // Сборник научных трудов SWorld. Материалы международной научно-практической конференции «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании 2011», Одесса: Черноморье. – 2011. – Вып. 4. – Т. 38. – С. 31-33.
18. Лейман Д.В., Бухарина О.А., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Взаимодействие стабилизаторов разной природы с поверхностью нанопорошка оксида железа // Материалы международной конференции «Исследование материалов с использованием методов термического анализа, калориметрии и сорбции газа», Санкт-Петербург. – 2012. С. 98-100.
19. Лейман Д.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Адсорбция стабилизаторов различной природы на поверхности наночастиц оксида железа // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции студентов и аспирантов с

международным участием «Менделеев 2012», Санкт-Петербург. – 2012. – С. 380-381.

20. Лейман Д.В., Бухарина О.А., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Взаимодействие и адсорбция стабилизаторов различной природы на поверхности нанопорошка FeOx // Тезисы докладов XXII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург. – 2012. – С. 43 -44.

21. Лейман Д.В., Бухарина О.А., Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Влияние природы стабилизатора на адсорбцию и взаимодействие с поверхностью нанопорошка FeOx // Тезисы докладов всероссийской конференции «Современные проблемы химической науки и образования», Чебоксары. – 2012. С. 51.

22. Лейман Д.В., Котельникова А.П., Тюкова И.С., Сафронов А.П. Стабилизация наноразмерных частиц оксида железа полимерными дисперсантами // Тезисы докладов первой интернет конференции «Грани науки», Казань. – 2012. – С. 160-161.

23. Лейман Д.В., Котельникова А.П., Тюкова И.С., Сафронов А.П. Стабилизация наноразмерных частиц оксида железа в растворах полимеров // Тезисы докладов всероссийской конференции «Актуальные проблемы физики полимеров и биополимеров», Москва. – 2012. – С. 91.